

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/107058 A1(51) 国際特許分類⁷: G03G 9/087, C08J 3/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007663

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-153550 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田 一也 (SAKATA, Kazuya) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 吉田 武司 (YOSHIDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN FOR TONER AND TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(54) 発明の名称: トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナー

(57) Abstract: A binder resin for toners which is excellent in fixability and non-offset properties even when used in a high-speed copier and is excellent also in suitability for pulverization, long-lasting developing properties, etc.; and a toner for electrophotography. The binder resin for toners comprises a resin which is obtained by mixing a vinyl polymer with a crosslinked resin obtained by reacting a vinyl polymer having a specific molecular weight and a specific functional-group content with a crosslinking agent and which has a specific gel content. A toner made with the binder resin is excellent in performances including fixability even when used in a high-speed copier. Even when continuously used for long in a copier, the toner gives electrophotographic prints with satisfactory reproduction.

(57) 要約: 本発明の目的は、高速の複写機で使用しても定着性、耐オフセット性、粉碎性、耐久現像性などが優れるトナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーを提供することである。特定の分子量、官能基の含有量のビニル重合体と、架橋剤とを反応させて得られた架橋樹脂とビニル重合体を混合して得られ、特定のゲル分を有する樹脂をトナー用バインダー樹脂とすることで上記の目的が達成された。これを用いたトナーは、高速複写機で使用しても定着性等の性能に優れ、且つ長時間連続使用した複写機においても再現性の良い電子写真を提供することが出来る。

WO 2004/107058 A1

明細書

トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナー

技術分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための
5 トナー用バインダー樹脂に関する。さらに詳しくは高速複写機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉碎性に優れた電子写真用トナーに関する。

背景技術

一般に、PPC (Plain Paper Copy) 複写機やプリンターにお
10 ける電子写真法は以下に示す方法で行われる。先ず、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱して定着する。この方法は加熱加圧下で定着を行うので、迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール方式に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とト
15 ナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被定着シートにこれが再転移して汚すいわゆるオフセット現象という問題がある。

オフセット防止法として例えば、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布する方法がある。しかし、オフセット防止用の液体供給装置の設置が必要になるなど、設備が複雑になり、従って補修、管理も複雑になり、コストアップに繋がっ
20 たり、シリコンオイルなどが熱により蒸発し機内を汚染すると言う新たな問題が生じる。このため、上記のシリコンオイルなどの塗布を必要としない方式（オイルレス定着方式）での高速機用トナーの開発が望まれている。

一方、オイルレス定着方式用トナーの開発に於けるオフセット防止方法としては高分子量ポリマーや架橋ポリマーを用いたトナーが数多く提案されている。例えば
25 特公昭60-36582号公報等の、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法や、USP 4, 966, 829号公報の、懸濁重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。これらの方法は、架橋ポリマーや高分子量ポリマーを得やすい利点があるが、製造時に吸湿しやすい分散剤や分散助剤を併用

させるので、電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼす問題があり、またそれらの除去も簡単ではない。

このため、本発明者等は、分散剤などの必要のない溶液重合法で高分子量樹脂を得る方法（USP 4, 963, 456号、USP 5, 084, 368号等）を開発してきた。しかし、耐オフセット性を完全に克服するには不十分であった。

架橋体ポリマーを得る方法として、グリシジル基含有単量体とCOOH基を有する樹脂などの反応性基を有する樹脂とを反応させる方法が、特公昭60-38700号公報、特開平6-11890号公報、特開平6-222612号公報、特開平9-319140号公報等に提案されている。これらの文献では、各樹脂の分子量、Tg、反応基量を制御することで、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性のバランスに優れたトナー用バインダー樹脂が得られることが開示されている。

一方、複写機は、高速化の方向を指向しており、必然的に定着ロールのスピードも速くなり、短時間の加熱で定着できるトナーが要求されている。出来るだけ短時間で定着させるためには熔融時高流動であることが必要である。一般的に定着性を向上させるためには、トナーに用いられる樹脂のガラス転移温度（以下、Tgともいう。）を低下させることが有効だが、そのことにより保存中のトナーがブロッキングする（塊状になる）という好ましくない現象がおきる。

加えて、今般、市場の要求は、さらなる高速化と新たに省エネルギー化を指向し、その結果、高速化による加熱の短時間化、省エネルギー化等の観点から、定着温度の一層の低温化が求められているが、これらの要求を満足するトナー用バインダー樹脂は報告されていない。

発明の開示

従って、上記に示す複写機市場からのより一層の高速化と、省エネルギー化の要請を満足するため、より一層低温定着性に優れ、しかも定着性と耐オフセット性のバランスにも優れたトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することが本発明の課題である。

本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、架橋性化合物と反

3

応性基を有する樹脂を架橋反応せしめて得られるトナー用バインダー樹脂において、少なくとも特定量のゲル分を有する架橋樹脂とビニル重合体を混合させたトナー用バインダー樹脂を用いたトナーが、上記の課題を解決することを見出した。

即ち、本願の第1の発明は、架橋剤（A）と下記（I）～（III）の要件を満たすビニル重合体（B）との反応によって得られ、1～50%のゲル分を含有する架橋樹脂（C）と、
5 ビニル重合体（D）、
とを含むトナー用バインダー樹脂である。

（I）ビニル重合体（H）とビニル重合体（L）とからなり、両者の
10 質量比（H）／（L）が、5／95～50／50である。

（II）ビニル重合体（H）は、重量平均分子量が5000より大きく、かつ10000以下で、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量がビニル重合体（H）1kg当たり0.1～2molである。

（III）ビニル重合体（L）は、重量平均分子量が4000以上、かつ5000
15 0以下で、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量がビニル重合体（L）1kg当たり0.7molより小さい。

本願の第2の発明は、上記のトナー用バインダー樹脂を含む電子写真用トナーである。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明に於けるトナー用バインダー樹脂は、架橋剤（A）と水酸基（OH基）、カルボキシル基（COOH基）、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を有するビニル重合体（B）とから得られる架橋樹脂（C）と、ビニル重合体（D）とを混合することによって得られる。尚、本発明において、重合とは共重合の意味を
25 含むことがあり、重合体とは共重合体の意味を含むことがある。また、本発明に於けるスチレンアクリル系樹脂はスチレン類と（メタ）アクリル酸類および／または（メタ）アクリル酸エステル類との共重合体である。

本発明に於ける架橋剤（A）は、後述するビニル重合体（B）と反応する官能基

を有する物であれば制限はない。ビニル重合体（B）と反応する官能基としては、エポキシ基であることが好ましい。架橋剤（A）として更に好ましくは、グリシジル基含有ビニル樹脂（A 1）である。グリシジル基含有ビニル樹脂（A 1）のエポキシ価は0.005～0.1当量/100gの範囲であることが好ましい。エポキシ価が上記の範囲内であることにより、ゲルが十分に生成し、そのゲルはトナーの製造工程で切断されにくいという特徴がある。従って、耐オフセット性と耐久現像性を有するトナーが得られる。尚、本発明において、エポキシ価とはエポキシ樹脂100g中に含まれるエポキシ基のg当量数を意味する。

本発明のグリシジル基含有ビニル樹脂（A 1）は、例えば、重合性二重結合を有する単量体と、グリシジル基と重合性二重結合を有する単量体とを、重合させることによって得られる。

重合性二重結合を有する単量体としては、スチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、不飽和二塩基酸のジエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アミド類等が好ましい。

スチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が好ましい。

アクリル酸エステル類としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等が好ましい。

メタアクリル酸エステル類としては、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル等が好ましい。

不飽和二塩基酸のジエステル類としては、フマル酸ジアルキル類、マレイン酸ジ

5

アルキル類が挙げられる。フマル酸ジアルキル類としてはフマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等が好ましい。また、マレイン酸ジアルキル類としてはマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等が好ましい。

- 5 アミド類としては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタアクリルアミド等が好ましい。

これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

- 10 上記の化合物は2種以上を組み合わせ用いても良い。

一方、グリシジル基と重合性二重結合を有する単量体として具体的には、アクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジルなどが好ましい。特に好ましくはメタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジルである。

- 15 これらの化合物を重合させる方法としては特に制限はなく、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合などを用いることが出来る。特に、分散剤や分散助剤を使用せずに製造できる塊状重合、溶液重合が好ましい。

本発明の溶液重合における溶剤としては芳香族炭化水素が好ましい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等が挙げられる。これらは、単独でも組み合わせて使用しても良い。また、他の溶剤を用いて分子量の調節を行うことも可能である。

重合は、重合開始剤を用いても良いし、重合開始剤を用いない、いわゆる熱重合を行っても良い。重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものであれば特に制限はない。

- 25 重合開始剤として好ましくは、アゾ系開始剤、ケトンパーオキシサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキシサイド類、ジアルキルパーオキシサイド類、ジアシルパーオキシサイド類、パーオキシジカーボネート類、スルフォニルパーオキシサイド類、パーオキシエステル類が挙げられる。

6

アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカーボニトリル)などが好ましい。

ケトンパーオキサイド類としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどが好ましい。

ハイドロパーオキサイド類としては、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどが好ましい。

ハイドロパーオキサイド類としては、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどが好ましい。

10 ジアルキルパーオキサイド類としては、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジークミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどが好ましい。

ジアシルパーオキサイド類としては、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどが好ましい。

15 パーオキシジカーボネート類としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネートなどが好ましい。

スルフォニルパーオキサイド類としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドなどが好ましい。

20 パーオキシエステル類としては、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイトなどが好ましい。

それらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

25 本発明に用いられる重合開始剤は、重合する単量体の種類、量、反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用できる。その使用量は、原料単量体100質量部当たり0.01~10質量部であることが好ましい。

本発明の架橋剤(A)は、特にスチレンアクリル系樹脂構造を有する架橋剤であ

ることが好ましい。スチレンアクリル系樹脂では、重合反応を制御しやすく、物性を自由に設計でき、安価である利点がある。

本発明におけるビニル重合体（B）は、後述するビニル重合体（H）とビニル重合体（L）とからなる。

- 5 ビニル重合体（B）は、好ましくはビニル重合体（H）とビニル重合体（L）を別々に製造し、それらを混合することで得ることができる。

- ビニル重合体（H）を製造する方法としては、塊状重合と溶液重合を組み合わせ
て製造する方法が好ましい。塊状重合の方法は、従来公知のいかなる方法も採用で
きる。反応時の温度は、重合性二重結合を有する単量体の種類により異なるが、好
10 ましくは90℃～150℃、更に好ましくは100℃～140℃の範囲である。溶
液重合の方法としては従来公知のいかなる方法も採用できる。反応時の温度は、重
合性二重結合を有する単量体、重合開始剤、及び溶媒の種類により異なるが、好ま
しくは130℃～210℃、更に好ましくは140℃～200℃の範囲である。ビ
ニル重合体（L）を製造する方法としては、溶液重合が好ましい。溶液重合の方法
15 としては、好ましくは上述のビニル重合体（H）で示した溶液重合の方法が挙げら
れる。

- 本発明におけるビニル重合体（B）は、好ましくは上記の重合性二重結合を有す
る化合物を重合することによって得られる。このとき、必要に応じてOH基、CO
OH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基と重合性二重結合を有する単
20 量体と共重合することも可能である。重合方法や重合条件は前述の架橋剤（A）の
製造方法と同様である。

 上記のOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基と重合
性二重結合を有する単量体として、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

- COOH基、酸無水物基を有する単量体としては例えば、アクリル酸、メタクリ
25 ル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、不飽和二塩基酸のモノエステル類、無水
マレイン酸、無水イタコン酸等が好ましい。不飽和二塩基酸のモノエステル類とし
ては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル
酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエ

チル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル等が好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

- 5 また、OH基を有する単量体としては、例えば上記のカルボン酸や酸無水物と多価アルコールから得られるモノエステルが挙げられる。

上記の多価アルコールとしては、アルキルジオール、脂環式ジオール、アルキレンオキサイド付加物、芳香族ジオール等が挙げられる。

- 10 アルキルジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールなどが挙げられる。

- 15 脂環式ジオールとしては、水添ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

アルキレンオキサイド付加物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどとビスフェノールF、ビスフェノールSとの反応物等が挙げられる。

- 20 芳香族ジオールとしては、ビスヒドロキシブチルテレフタル酸などのシカルボン酸低級アルコールエステルなどが挙げられる。

- 25 また、上記のカルボン酸や酸無水物とビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物などのビスフェノールA誘導体とのエステルや付加物も例示できる。更に、上記のカルボン酸や酸無水物と、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルピタンなどの三価以上のポリオールとのエステルなどが挙げられる。

アミノ基含有単量体としては例えば、N-メチルアミノ（メタ）アクリレート、N-エチルアミノ（メタ）アクリレート、N-プロピノアミノ（メタ）アクリレート、N-ブチルアミノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

本発明のビニル重合体(H)は、重量平均分子量が50000より大きく100000以下、好ましくは100000~700000、更に好ましくは300000~600000で且つOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.1~2molで好ましくは0.1~1molである。即ち、ビニル重合体(H)は、主として架橋剤(A)と反応して高分子量化したりゲル化する成分であることが好ましい。ビニル重合体(H)の重量平均分子量が上記の範囲内であるとき、ビニル重合体(H)は架橋剤(A)と反応して高分子量化やゲル化が起こりやすく、反応後の樹脂の機械的強度が増し、高粘度となる点で好ましい。このため、得られるトナーは、十分な耐久性及び耐オフセット性を示す。ビニル重合体(H)の官能基の含有量が上記の範囲内であると、架橋剤(A)と反応した後の樹脂が適度な粘度を有する点で好ましい。そのため、得られるトナーは、十分な耐オフセット性、定着性、及び粉碎性を示す。

本発明のビニル重合体(L)は、重量平均分子量が4000以上50000以下、好ましくは5000以上30000以下、更に好ましくは8000~20000で且つ、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.7molより小さく、好ましくは0.5molより小さく、更に好ましくは0.3molよりも小さい。即ちビニル重合体(L)は架橋剤(A)とは殆ど反応しないことが好ましい。重量平均分子量が上記の範囲内にあると、耐久性、耐オフセット性、定着性、及び粉碎性が良好なトナーが得られる点で好ましい。すなわち、樹脂の適度な機械的強度および粘度を達成することができる。官能基の含有量が上記の範囲内にあると、架橋剤(A)との反応後にも低分子量成分が適度に残存し、十分な定着性を示す点で好ましい。

本発明のビニル重合体(B)は、反応制御や物性設計の自由度、コスト等の面から特にスチレンアクリル系樹脂構造を有することが好ましい。

本発明における数平均分子量や重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めたもので、単分散標準ポリスチレンで作成した検量線を基準にした換算分子量である。測定条件は下記の通りである。

GPC装置；SHODEX GPC SYSTEM-21(昭和電工社製高速液体クロマトグラフ)

DETECTOR ; SHODEX RI SE-31 (昭和電工社製屈折率測定装置)

COLUMN ; SHODEX GPCA-80M を 2 本と KF-802 を 1 本を直列に連結して用いた。(いずれも昭和電工社製)

溶媒 ; テトラヒドロフラン (THF)

5 流速 ; 1.2 ml/min.

サンプル濃度 ; 0.002 g-樹脂/ml-THF (測定直前にメンブランフィルターで濾過し、不溶部、ごみ等を除去して用いた)

サンプル液量 ; 100 μ l

本発明のトナー用バインダー樹脂は、架橋剤 (A) とビニル重合体 (B) とから
10 得られたゲル分を含有する架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) とを混合して得られる樹脂を含んでいる。ビニル重合体 (D) としては、従来トナー用バインダー樹脂として用いられるビニル重合体であれば制限無く用いる事が出来る。例えばスチレン系共重合体、(メタ) アクリル酸 (エステル) 系共重合体であり、好ましくはいわゆるスチレンアクリル系樹脂である。他の好ましい例としては、上記のビニル
15 重合体 (B) が挙げられる。

架橋剤 (A) とビニル重合体 (B) とを反応させる方法としては、架橋剤 (A) とビニル重合体 (B) とを熔融混練する事により反応させる方法が好ましい。加熱
20 熔融の方法は、従来公知のいかなる方法も採用できるが、特に 2 軸混練機を用いる方法が好ましい。例えば、ビニル重合体 (B) と架橋剤 (A) をヘンシェルミキサー等で混合後、2 軸混練機を用いて熔融混練しながら反応させる方法が挙げられる。反応時の温度は、架橋剤 (A) やビニル重合体 (B) の種類によって異なるが、100℃～240℃、好ましくは150℃～220℃の範囲である。また、上記の2軸混練機以外に攪拌機付きの反応容器等を用いることもできる。

本発明の架橋樹脂 (C) は、ゲル成分を有している。架橋樹脂 (C) 中のゲル成分
25 分の含有率 (ゲル分 (%)) は、1 質量%以上 50 質量%以下、好ましくは 3 質量%以上 35 質量%以下、更に好ましくは 5 質量%以上 30 質量%以下である。ゲル成分の含有率が上記の範囲内にあると、良好な耐オフセット性と低温定着性が達成でき、好ましい。

本発明において、ゲルとは樹脂中の酢酸エチル不溶分を意味する。本発明におけるゲル成分の含有率は、以下のように測定された値である。樹脂 2.5 g と酢酸エチル 47.5 g を 100 ml サンプル管に投入する。このサンプル管を回転数 50 rpm、22℃で12時間攪拌後、22℃で12時間静置する。静置後、サンプル管の上澄み液 5 g を 150℃で1時間乾燥させた後の質量を秤量し (X g)、以下の式に従って計算する。

$$\text{ゲル分 (\%)} = ((2.5 / 50 - X / 5) / (2.5 / 50)) \times 100$$

尚、酢酸エチルの代わりに THF を用いても同様な測定を行うことができ、その結果を THF 不溶分 (%) とする。

- 10 本発明のトナー用バインダー樹脂は架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) との質量比 (C) / (D) が、20 / 80 ~ 80 / 20 であることが好ましい。特に好ましくは、(C) / (D) が 40 / 60 ~ 60 / 40 である。又、架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) との質量比 (C) / (D) が、80 / 20 ~ 90 / 10 であり、かつ、ビニル重合体 (D) が重量平均分子量が 4000 以上、50000 以下のビ
- 15 ニル重合体 (D1) であることも好ましい。

架橋樹脂 (C) の含有量が上記の範囲内にあることで、バインダー樹脂中に適度にゲル成分を有し、十分な耐オフセット性及び定着性を示す点で好ましい。

- ビニル重合体 (D1) の重量平均分子量は、更に好ましくは 4000 以上、30000 以下であり、特に好ましい重量平均分子量は 4000 以上、20000 以下
- 20 である。ビニル重合体 (D1) の重量平均分子量が上記の範囲内にあることで、耐久性、耐オフセット性、定着性、及び粉碎性が良好なトナーが得られる点で好ましい。すなわち、樹脂の適度な機械的強度および粘度を達成することができる。

- 架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) の混合の方法としては、従来公知のいかなる方法も採用できるが、紛体を混合するブレンダー機を用いる方法が好ましい。具
- 25 体的な例として、架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) をヘンシェルミキサーで2分間混合させる方法が挙げられる。混合の方法として、上記のブレンダー機を用いる方法以外に熔融混合等を用いることもできる。好ましい例としては、公知の単軸や2軸の押出機を用いる方法である。

本発明においては、驚くべきことにビニル重合体（D）と架橋樹脂（C）とを上記の様にヘンシェルミキサーなどで混合させるだけでも、優れた低温定着性のみならず、高レベルの定着性と耐オフセット性のバランスを有するトナー用バインダー樹脂を得ることが出来る。

- 5 このようにして得られた樹脂を冷却・粉碎してトナー用バインダー樹脂とする。冷却・粉碎する方法は従来公知のいかなる方法も採用できるが、冷却方法として、スチールベルトクーラー等を使用して急冷することも可能である。

本発明の電子写真用トナーは、本発明のトナー用バインダー樹脂を必要成分として含むものである。バインダー樹脂以外の成分としては、着色剤、帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤等が挙げられる。

- 10 着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、ブリリアントカーミン6B、フリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華等の公知の有機顔料が挙げられる。その量は、トナー用バインダー樹脂100質量部に対して5～250質量部であることが好ましい。

- 20 また、本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、塩ビ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、クロマン-インデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。その量は、トナー用バインダー樹脂100質量部に対して0.1～40質量部であることが好ましい。

また、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用できる。その使用量は、トナー用バインダー樹脂1

00質量部に対し、0.1～10質量部であることが好ましい。

本発明において、電子写真用トナーを作る方法としては、従来公知のいかなる方法も採用できる。例えば、トナー用バインダー樹脂、着色剤、荷電調整剤、ワックス等を予めプレミックスした後、2軸混練機を用い加熱溶融状態で混練し、冷却後
5 微粉砕機を用いて微粉砕し、更に空気式分級器により分級し、通常8～20 μ mの範囲の粒子を集めて電子写真用トナーを得ることが出来る。上記の2軸混練機での加熱溶融条件は、2軸混練機の吐出部の樹脂温度が165℃未満で、且つ滞留時間が180秒未満であることが好ましい。また、冷却方法としては、スチールベルトクーラー等を使用して急冷することが好ましい。

- 10 上記により得られた電子写真用トナー中には本発明のトナー用バインダー樹脂が好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上含まれる。その上限は、好ましくは99質量%である。

実施例

- 以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるもの
15 ではない。なお、以降「部」は、特にことわらない限り質量部を表わす。

[架橋剤(A)の製造例]

製造例A-1

- キシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込み、約140℃まで昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン65部、アクリル酸n-ブチ
20 ル30部、メタアクリル酸グリシジル5部、ジ-t-ブチルパーオキシド1部を5時間かけて連続添加し、さらに1時間還流を継続する。その後内温を130℃に保ち、ジ-t-ブチルパーオキシドを0.5部加えて2時間反応を継続することにより反応を完結して、重合液を得た。これを160℃、1.33kPaのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去して架橋剤A-1を得た。物性値を表1に示す。

25 製造例A-2

製造例A-1においてメタアクリル酸グリシジルを0.65部とした以外は製造例A-1と全く同様にして架橋剤A-2を得た。得られたものの物性値を表3に示す。

製造例 A-3

製造例 A-1 においてメタアクリル酸グリシジルを 13 部とした以外は製造例 A-1 と全く同様にして架橋剤 A-3 を得た。得られたものの物性値を表 4 に示す。

[ビニル重合体 (B) の製造例]

5 製造例 B-1

スチレン 82 部、アクリル酸 n-ブチル 17 部、メタアクリル酸 1.0 部とキシレン溶媒 75 部からなる溶液にスチレン 100 部当たり 3 部のジ-t-ブチルパーオキサイドを均一に溶解したものを、内温 190℃、内圧 6 kg/cm² に保持した 5 L の反応器に 750 ml/時間で連続的に供給して重合し低分子量重合液 (LS) を得た。

別にビニル単量体として、スチレン 74.2 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温 120℃ に昇温後同温度に保ち、塊状重合を 10 時間行った。この時の重合率は 51% であった。ついで、キシレン 50 部を加え、予め混合溶解しておいたジブチルパーオキシドの 0.1 部とキシレン 60 部を 130℃ に保ちながら 8 時間かけて連続添加した。更に 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5 トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸 n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の 0.2 質量% 加えて 2 時間反応を継続した。その後更に 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5 トリメチルシクロヘキサンを、用いたスチレン、アクリル酸 n-ブチル、メタ
20 アクリル酸の合計量の 0.5 質量% 加えて 2 時間保持し、その後キシレン 123.3 部で希釈することにより、反応を完結し、高分子量重合液 (HS) を得た。

ついで、上記高分子量重合液 (HS) 100 部と低分子量重合液 (LS) 122 部とを混合した後、これを 190℃、1.33 kPa のベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去し、ビニル重合体 B-1 を得た。得られたビニル重合体 B-1 の物
25 性値を表 1 に示す。

製造例 B-2

製造例 B-1 において低分子量重合液 (LS) を製造する際に、スチレン 100 部当たりジ-t-ブチルパーオキサイドを 9.5 部とした以外は B-1 と全く同様に

してビニル重合体B-2を得た。得られたものの物性値を表1に示す。

製造例B-3

製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン100部当たりジ-*t*-ブチルパーオキシドを0.5部とした以外はB-1と全く同様に
5 してビニル重合体B-3を得た。得られたものの物性値を表1に示す。

製造例B-4

製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン82部、
アクリル酸 *n*-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部をスチレン77.6部、アクリル
酸 *n*-ブチル17部、メタアクリル酸5.4部とした以外はB-1と全く同様に
10 してビニル重合体B-4を得た。得られたものの物性値を表1に示す。

製造例B-5

製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン82部、
アクリル酸 *n*-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部をスチレン83部、アクリル
酸 *n*-ブチル17部、とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-5を得
15 た。得られたものの物性値を表1に示す。

製造例B-6

製造例B-1において高分子量重合液(HS)を製造する際にキシレン75部を
窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解し
ておいたスチレン67.7部、アクリル酸 *n*-ブチル30部、メタアクリル酸2.3
20 部にジ-*t*-ブチルパーオキシド0.4部を5時間かけて連続添加し、さらに1時
間還流を継続する。その後内温130℃に保ち、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)
-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを、用いたスチレン、アクリル酸 *n*-
ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.2質量%加えて2時間反応を継続した。そ
の後更に1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキ
25 サンを、用いたスチレン、アクリル酸 *n*-ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.5
質量%加えて2時間保持を行うことにより、反応を完結して、重合液を得たとした
以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-6を得た。得られたものの物性値
を表2に示す。

製造例 B-7

製造例 B-1 において高分子量重合液 (HS) を製造する際に、スチレン 74.2 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部をスチレン 76.4 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 0.1 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-7 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示す。

製造例 B-8

製造例 B-1 において高分子量重合液 (HS) を製造する際に、スチレン 74.2 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部をスチレン 61.5 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 1.5 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-8 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示す。

製造例 B-9

製造例 B-1 において高分子量重合液 (HS) 16 部と低分子量重合液 (LS) 166 部を用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-9 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示す。

製造例 B-10

製造例 B-1 において高分子量重合液 (HS) 116 部と低分子量重合液 (LS) 88 部を用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-10 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示す。

20 製造例 B-11

製造例 B-1 において低分子量重合液 (LS) を製造する際に、スチレン 100 部当たりジ-t-ブチルパーオキシドを 14.5 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-11 を得た。得られたものの物性値を表 5 に示す。

製造例 B-12

25 製造例 B-1 において低分子量重合液 (LS) を製造する際に、スチレン 100 部当たりジ-t-ブチルパーオキシドを 0.3 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-12 を得た。得られたものの物性値を表 5 に示す。

製造例 B-13

製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン82部、アクリル酸n-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部をスチレン76.8部、アクリル酸n-ブチル17部、メタアクリル酸6.2部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-13を得た。得られたものの物性値を表5に示す。

5 製造例B-14

製造例B-1において高分子量重合液(HS)を製造する際にキシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン70部、アクリル酸n-ブチル30部、ジ-t-ブチルパーオキシド0.6部を5時間かけて連続添加し、さらに1時間還流を継続する。その後内温を130℃に保ち、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.2質量%加えて2時間反応を継続した。その後更に1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを、用いたスチレン、アクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.5質量%加えて2時間保持を行うことにより、反応を完結して、重合液を得たこと以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-14を得た。得られたものの物性値を表5に示す。

製造例B-15

製造例B-1において高分子量重合液(HS)を製造する際に、スチレン76.5部、アクリル酸n-ブチル23.5部をスチレン76.2部、アクリル酸n-ブチル23.5部、メタアクリル酸0.3部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-15を得た。得られたものの物性値を表5に示す。

製造例B-16

製造例B-1において高分子量重合液(HS)を製造する際に、スチレン74.2部、アクリル酸n-ブチル23.5部、メタアクリル酸2.3部をスチレン53.5部、アクリル酸n-ブチル23.5部、メタアクリル酸2.3部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-16を得た。得られたものの物性値を表6に示す。

製造例B-17

製造例B-1において高分子量重合液(HS) 10部と低分子量重合液(LS) 170部と用いた以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-17を得た。得られたものの物性値を表6に示す。

製造例B-18

- 5 製造例B-1において高分子量重合液(HS) 183部と低分子量重合液(LS) 79部と用いた以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-18を得た。得られたものの物性値を表6に示す。

製造例B-19

- 10 製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン100部当たりジ-*t*-ブチルパーオキシドを9.5部とし、高分子量重合液(HS) 0部と低分子量重合液(LS) 175部とを用いた以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-19を得た。得られたものの物性値を表4に示す。

製造例B-20

- 15 製造例B-1において低分子量重合液(LS)を製造する際に、スチレン100部当たりジ-*t*-ブチルパーオキシドを0.5部とし、高分子量重合液(HS) 0部と低分子量重合液(LS) 175部とを用いた以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-20を得た。得られたものの物性値を表4に示す。

[架橋樹脂(C)の製造例]

製造例C-1

- 20 架橋剤A-1を8部と、ビニル重合体B-1を92部とをヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(KEXN S-40型、栗本鉄工所製)にて2軸混練機吐出部の樹脂温度200℃、滞留時間90秒で混練反応させた。その後、冷却・粉碎して架橋樹脂C-1を得た。冷却は、スチールベルトクーラー(NR3-Hi ダブルクーラ、日本ベルティング株式会社製)を使用し、冷却水温10℃、冷却水量90L/分、ベルトスピード6m/分の条件で行った。得られた樹脂の物性値を表1に示す。
- 25

製造例C-2～製造例C-24

架橋剤とビニル重合体の種類および使用量を表1～表6に示した条件とした以外は、製造例C-1と同様にして架橋樹脂C-2～C-24を得た。得られた樹脂

の物性値を表 1 ～表 6 に併せて示す。

実施例 1

- 架橋樹脂 C-1 を 50 部とビニル重合体 B-1 を 50 部とをヘンシェルミキサーにて 2 分間混合したものをトナー用バインダー樹脂とした。この後、カーボンブラック MA 100 (三菱化成製) 8 部、ポリプロピレンワックス (ビスコール 550 P) を 5 部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンブラック TRH を 1 部添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2 軸混練機 (PCM-30 型、池貝機械製) にて 2 軸混練機吐出部樹脂温度 150℃、滞留時間 30 秒で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して約 7 μ m のトナーを得た。この冷却は、製造例 C-1 と同様の方法で行った。
- このトナー 3 部とキャリア 97 部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価した結果を表 1 に示す。

実施例 2 ～ 19 および比較例 1 ～ 15

- 架橋樹脂とビニル重合体の種類および使用量を表 1 ～表 6 に示した条件とした以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用バインダー樹脂およびトナーを得、性能を評価した。表 1 ～表 4 に実施例の結果を、表 5 ～表 6 に比較例の結果を示す。

<トナーの評価方法>

1) 定着性

- 5℃刻みで定着ロールの温度を替えて 72 枚/分のコピースピードでコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を砂消しゴム (トンボ鉛筆社製プラスチック砂消しゴム "MONO") により、1 kgf の力で 10 回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの残存比率を濃度比で表し、60% 以上残っている最低温度で評価をした。

◎ ; 150℃以下

○ ; 150℃より高く 160℃以下

- △ ; 160℃より高く 170℃以下

× ; 170℃より高い

2) 耐オフセット性

コピーした場合にオフセットが発生する定着ロールの温度で評価を行った。

◎ ; 230℃以上

○ ; 220℃以上230℃より低い

△ ; 210℃以上220℃より低い

× ; 210℃より低い

5 3) 粉砕性

トナー製造時、2軸混練冷却したものを一部採取して粉砕し、10メッシュアンダー16メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉砕した。コールターカウンターにて粒度分布を測定、5～20 μm の粒度の割合を求める。

◎ ; 85%以上

10 ○ ; 70%以上85%未満

△ ; 50%以上70%未満

× ; 50%未満

4) 耐久現像性

上記のトナーを用いて市販の高速複写機(72枚/分のコピースピード)で10000枚連続コピーした後、線幅100 μm の線が書かれている原紙をコピーして耐久現像製を評価した。上記の原紙は、予め紙上にて、マイクロスコープにて観察し線幅を5点測定した。この紙をコピーし、定着させた後のコピー紙も同様に線幅を5点測定した。原紙とコピー紙の線幅の平均をそれぞれ求め、原紙の線幅とコピー紙の線幅の差により以下のように評価した。

20 線幅増加分 $\delta = (\text{コピー紙の線幅}) - (\text{原紙の線幅})$

○ ; $\delta < 5 \mu\text{m}$

△ ; $5 \mu\text{m} \leq \delta < 10 \mu\text{m}$

× ; $10 \mu\text{m} \leq \delta$

表1

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5
架橋樹脂(C)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A) 重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A) エポキシ価(Eq/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
ビニル重合体(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
重量比率(B/A)	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8
ゲル分(質量%)	25	23	28	30	20
THF不溶分(質量%)	15	13.8	16.8	18	12
ビニル重合体(L) 重量平均分子量	12000	4000	50000	12000	12000
ビニル重合体(L) 官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.12	0.63	0
ビニル重合体(H) 重量平均分子量	300000	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H) 官能基含有量(mol/Kg)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
ビニル樹脂(D)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
重量平均分子量(D)	150000	-	-	-	-
重量比率(C/D)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
定着性	◎	◎	△	△	◎
オフセット性	◎	△	◎	◎	○
粉碎性	◎	◎	△	◎	◎
耐久現像性	○	△	○	△	△

表2

	実施例-6	実施例-7	実施例-8	実施例-9	実施例-10
架橋樹脂(C)	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A) 重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A) エポキシ価(Eq/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
ビニル重合体(B)	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
重量比率(B/A)	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8
ゲル分(質量%)	18	17	35	8	36
THF不溶分(質量%)	10.8	10	21	5	22
ビニル重合体(L) 重量平均分子量	12000	12000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L) 官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ビニル重合体(H) 重量平均分子量	55000	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H) 官能基含有量(mol/Kg)	0.27	0.12	1.9	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	30/70	30/70	5/95	50/50
ビニル樹脂(D)	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
重量平均分子量(D)	-	-	-	-	-
重量比率(C/D)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
定着性	◎	◎	△	◎	△
オフセット性	△	△	◎	△	◎
粉碎性	◎	◎	△	◎	△
耐久現像性	△	△	○	○	○

表3

	実施例-11	実施例-12	実施例-13	実施例-14	実施例-15
架橋樹脂(C)	C-1	C-1	C-11	C-12	C-13
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
架橋剤(A) 重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A) エポキシ価(Eq/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.005
ビニル重合体(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
重量比率(B/A)	92/8	92/8	98/2	75/25	92/8
ゲル分(質量%)	5	36	1	50	3
THF不溶分(質量%)	3	22	0.6	29	2
ビニル重合体(L) 重量平均分子量	12000	12000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L) 官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ビニル重合体(H) 重量平均分子量	300000	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H) 官能基含有量(mol/Kg)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	50/50	30/70	30/70	30/70
ビニル樹脂(D)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
重量平均分子量(D)	150000	150000	150000	150000	150000
重量比率(C/D)	20/80	80/20	50/50	50/50	50/50
定着性	◎	△	◎	△	◎
オフセット性	△	◎	△	◎	△
粉碎性	◎	△	◎	△	◎
耐久現像性	○	○	○	○	○

表4

	実施例-16	実施例-17	実施例-18	実施例-19
架橋樹脂(C)	C-14	C-15	C-15	C-15
架橋剤(A)	A-3	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A) 重量平均分子量	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A) エポキシ価(Eq/100g)	0.092	0.035	0.035	0.035
ビニル重合体(B)	B-1	B-1	B-1	B-1
重量比率(B/A)	92/8	92/8	92/8	92/8
ゲル分(質量%)	12	25	25	25
THF不溶分(質量%)	7	15	15	15
ビニル重合体(L) 重量平均分子量	12000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L) 官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.12	0.12
ビニル重合体(H) 重量平均分子量	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H) 官能基含有量(mol/Kg)	0.27	0.27	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	40/60	40/60	40/60
ビニル樹脂(D)	B-1	B-19	B-20	B-19
重量平均分子量(D)	150000	4000	50000	4000
重量比率(C/D)	50/50	80/20	80/20	90/10
定着性	○	◎	○	△
オフセット性	○	○	◎	◎
粉碎性	○	◎	△	◎
耐久現像性	△	○	○	○

表5

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5
架橋樹脂(C)	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A)重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A)エポキシ価(Eq/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
ビニル重合体(B)	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15
重量比率(B/A)	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8
ゲル分(質量%)	22	30	32	16	15
THF不溶分(質量%)	13	18	19	10	9
ビニル重合体(L)重量平均分子量	3000	60000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L)官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.72	0.12	0.12
ビニル重合体(H)重量平均分子量	300000	300000	300000	40000	300000
ビニル重合体(H)官能基含有量(mol/Kg)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.05
重量比率(H/L)	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
ビニル樹脂(D)	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15
重量平均分子量(D)	-	-	-	-	-
重量比率(C/D)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
定着性	◎	×	×	◎	◎
オフセット性	×	◎	◎	×	×
粉碎性	◎	×	◎	◎	◎
耐久現像性	×	△	△	×	△

表6

	比較例-6	比較例-7	比較例-8	比較例-9	比較例-10
架橋樹脂(C)	C-20	C-21	C-22	C-23	C-24
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A)重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000
架橋剤(A)エポキシ価(Eq/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
ビニル重合体(B)	B-16	B-17	B-18	B-1	B-1
重量比率(B/A)	92/8	92/8	92/8	100/0	70/30
ゲル分(質量%)	38	5	40	0	55
THF不溶分(質量%)	23	3	24	0	33
ビニル重合体(L)重量平均分子量	12000	12000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L)官能基含有量(mol/Kg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ビニル重合体(H)重量平均分子量	300000	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H)官能基含有量(mol/Kg)	2.6	0.27	0.27	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	3/97	55/45	30/70	30/70
ビニル樹脂(D)	B-16	B-17	B-18	B-1	B-1
重量平均分子量(D)	-	-	-	150000	150000
重量比率(C/D)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
定着性	×	◎	×	◎	×
オフセット性	◎	×	◎	×	◎
粉碎性	×	◎	×	◎	×
耐久現像性	○	○	○	○	○

- 5 本発明者らは、鋭意検討の結果、ビニル重合体(H)、ビニル重合体(L)のそれぞれの分子量、官能基の含有量、比率を特定し、かつ生成されるゲル量を特定し、ビニル重合体(D)とゲルを含有する架橋樹脂(C)の混合比率を特定することで、より低温定着性に優れ、かつ耐オフセット性に優れたトナー用バインダー樹脂を得

る方法を得た。また、本発明のトナー用バインダー樹脂を用いたトナーは表 1 ～表 4 に示すように、粉碎性、耐久現像性にも優れ、実用上優れた性能を有している。

請求の範囲

1. 架橋剤 (A) と下記 (I) ~ (I I I) の要件を満たすビニル重合体 (B) との反応によって得られ、1 ~ 50 % のゲル分を含有する架橋樹脂 (C) と、

5 ビニル重合体 (D)、

とを含むトナー用バインダー樹脂。

(I) ビニル重合体 (H) とビニル重合体 (L) とからなり、両者の質量比 (H) / (L) が、5 / 95 ~ 50 / 50 である。

10 (I I) ビニル重合体 (H) は、重量平均分子量が50000より大きく、かつ100000以下で、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量がビニル重合体 (H) 1 kg 当たり0.1 ~ 2 mol である。

(I I I) ビニル重合体 (L) は、重量平均分子量が4000以上かつ50000以下で、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量がビニル重合体 (L) 1 kg 当たり0.7 mol より小さい。

15 2. 架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) との質量比 (C) / (D) が、20 / 80 ~ 80 / 20 である請求の範囲第1項記載のトナー用バインダー樹脂。

3. 架橋樹脂 (C) とビニル重合体 (D) との質量比 (C) / (D) が、80 / 20 ~ 90 / 10 であり、かつ、ビニル重合体 (D) が、重量平均分子量が4000以上かつ50000以下のビニル重合体 (D 1) である請求の範囲第1項記載のト
20 ナー用バインダー樹脂。

4. 架橋剤 (A) が、エポキシ価が0.005 ~ 0.1 当量 / 100 g であるグリシジル基含有ビニル樹脂 (A 1) である請求の範囲第1項記載のトナー用バインダー樹脂。

5. ビニル重合体 (B) とビニル重合体 (D) が、スチレンアクリル系樹脂である
25 請求の範囲第1項記載のトナー用バインダー樹脂。

6. 請求の範囲第1項記載のトナー用バインダー樹脂を含む電子写真用トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G9/087, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G9/087, C08J3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-221813 A (Canon Inc.), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text & US 20020098431 A	1-6
Y	JP 9-244295 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 61-163347 A (Hitachi Kasei Kabushiki Kaisha), 24 July, 1986 (24.07.86), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September, 2004 (07.09.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-241427 A (Canon Inc.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 6-11890 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 January, 1994 (21.01.94), Full text & EP 555022 A & US 3570958 A	1-6
Y	JP 2001-188383 A (Canon Inc.), 10 July, 2001 (10.07.01), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087, C08J 3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087, C08J 3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-221813 A (キヤノン株式会社) 200 2.08.09、全文 & US 20020098431 A	1-6
Y	JP 9-244295 A (積水化学工業株式会社) 1997. 09.19、全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 61-163347 A (日立化成工業株式会社) 198 6.07.24、全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号

03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-241427 A (キヤノン株式会社) 200 3.08.27、全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 6-11890 A (三井東圧化学株式会社) 1994.0 1.21、全文 & EP 555022 A & US 357 0958 A	1-6
Y	JP 2001-188383 A (キヤノン株式会社) 200 1.07.10、全文 (ファミリーなし)	1-6